

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-282945

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

H01B 5/14

C23C 14/08

C30B 29/10

H01B 13/00

(21)Application number : 08-093778

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 16.04.1996

(72)Inventor : UMIGAMI AKIRA
HATTORI TETSUJI

(54) TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase an orientation rate of a plane of indium oxide even if a film is formed on a glass substrate or a resin substrate under a low substrate temperature by forming the film of one kind or more of metal elements including mainly indium and predetermined crystalline oxide.

SOLUTION: A sputtering target including at least one kind of indium halide, zinc halide and tin halide is used. A transparent conductive film is formed of crystalline oxide composed of one kind or more of metal elements including mainly indium (In), at least one kind of halogen derived of halide and oxygen (O), wherein a (100) plane of indium oxide is oriented parallel to the surface of the substrate at an orientation rate of 50% or more by a sputtering method in which a substrate temperature is lower than 200° C. Consequently, even if a film is formed on a glass substrate or the like under a low substrate temperature, it is possible to provide the transparent conductive film composed of the crystalline oxide in which the (100) plane of indium oxide has a high orientation rate.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-282945

(43)公開日 平成9年(1997)10月31日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| H 0 1 B 5/14 | | | H 0 1 B 5/14 | A |
| C 2 3 C 14/08 | | | C 2 3 C 14/08 | D |
| C 3 0 B 29/10 | | | C 3 0 B 29/10 | |
| H 0 1 B 13/00 | 5 0 3 | | H 0 1 B 13/00 | 5 0 3 B |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平8-93778

(22)出願日 平成8年(1996)4月16日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 海上 暁

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 服部 哲治

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54)【発明の名称】 透明導電膜およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 酸化インジウムの(100)面が特定方向に配向している結晶質酸化物からなる従来の透明導電膜を形成するためには、特定の単結晶基板上に製膜するか、基板温度を高くして製膜する必要があり、樹脂基板上に当該透明導電膜を形成することは困難である。また、その配向率は低い。

【解決手段】 インジウム(In)を主とする1種以上の金属元素と、少なくとも1種のハロゲンと、酸素(O)とを構成元素とし、酸化インジウムの(100)面が基板表面と平行に配向率50%以上で配向している結晶質酸化物によって透明導電膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インジウム（In）を主とする1種以上の金属元素と、少なくとも1種のハロゲンと、酸素（O）とを構成元素とし、酸化インジウムの（100）面が基板表面と平行に配向率50%以上で配向している結晶質酸化物からなることを特徴とする透明導電膜。

【請求項2】 酸化インジウムの（100）面の配向率が80%以上である、請求項1に記載の透明導電膜。

【請求項3】 亜鉛（Zn）および／または錫（Sn）を構成元素として含有している、請求項1または請求項2に記載の透明導電膜。

【請求項4】 ハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）／（全金属原子）が0.001～0.3である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の透明導電膜。

【請求項5】 ハロゲンがフッ素（F）である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の透明導電膜。

【請求項6】 ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛およびハロゲン化錫のうちの少なくとも1種のハロゲン化物を含んでいるスパッタリングターゲットを用い、基板温度を200℃未満としたスパッタリング法によって、インジウム（In）を主とする1種以上の金属元素と、前記ハロゲン化物に由来する少なくとも1種のハロゲンと、酸素（O）とを構成元素とし、酸化インジウムの（100）面が基板表面と平行に配向率50%以上で配向している結晶質酸化物からなる透明導電膜を形成することを特徴する透明導電膜の製造方法。

【請求項7】 酸化インジウムの（100）面の配向率が80%以上の透明導電膜を形成する、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 ハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン）／（全金属原子）が0.001～0.3の透明導電膜を形成する、請求項6または請求項7に記載の方法。

【請求項9】 ハロゲンがフッ素（F）である透明導電膜を形成する、請求項6～請求項8のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜およびその製造方法に係り、特に、結晶質酸化物からなる透明導電膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は軽量化、薄型化が可能であることから、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ等のOA機器へ活発に導入されている。この液晶表示装置の表示パネル（液晶表示パネル）では、片面に所定パターンの透明電極を有している基材が2枚、透明電極同士が対向するようにして所定間隔で配置されており、当該2枚の基材の間には液晶が封入されている。

【0003】上記の透明電極の材料としては、高い導電性（低い電気抵抗率）と可視光領域での高い光透過性と

を兼ね備えていることから、スズ添加酸化インジウム膜（以下「ITO膜」と略記する。）が多用されている。このITO膜は、一般に基板温度を200℃以上にして製膜することにより、または、基板温度を50～150℃程度の低温にして製膜した後に200～500℃程度の熱処理を行うことにより、高い導電性（低い電気抵抗率）と可視光領域での高い光透過性を示すようになる。このようにして製膜されたITO膜は結晶質の膜であり、基板として例えばガラスを用いた場合、当該基板の表面と平行に酸化インジウムの（100）面が配向してはいるものの、その配向率は市販品で数%である。

【0004】ところで、上述のような利点を有している液晶表示装置に対しては、近年、大面積化、低駆動電力化、高コントラスト化等の要望が高まっている。このような要望の高まりに伴って、透明電極についても更なる低電気抵抗化および可視光領域における光透過率の更なる向上が望まれており、特に透明電極に対する低電気抵抗化の要望は高い。

【0005】結晶質の酸化物からなる透明導電膜については、当該酸化物の特定の結晶面を基板表面に対して一定方向に配向させることによって、低電気抵抗化を図ることが可能である。このため、透明電極の低電気抵抗化を図るための手法の1つとして、透明電極またはその材料となる透明導電膜の結晶状態の制御が試みられている。

【0006】例えば特開平6-275130号公報には、基板として酸化マグネシウムやチタン酸ストロンチウム等からなる単結晶基板を用いることによって特定の結晶面を前記の単結晶基板の表面に対して優先的に配向させたITO膜が開示されている。また、特開平7-90550号公報には、製膜開始時に酸化インジウムに対し化学量論的に過剰な酸素をスパッタリングガス中に混入し、かつ、基板温度を200～300℃にしたスパッタリング法によって酸化インジウムの（100）結晶配向を得るようにITO膜を製膜した後、200～300℃の熱処理を行うことによって透明導電膜を得る方法が開示されている。

【0007】また、酸化物からなる透明導電膜については、ハロゲンをドーピングすることによって、その導電性および光透過性を改善できることが知られている。このような透明導電膜としては、下記(1)～(4)のものがあ

る。

【0008】(1) フッ化錫または塩化錫を含有するターゲットを用いたスパッタリング法によって基板温度300℃で製膜されたフッ素ドーピングまたは塩素ドーピングITO膜（特開平3-64810号公報参照）。

(2) フッ化アルミニウムを含有するターゲットを用いたスパッタリング法によって基板温度100℃で製膜された非晶性あるいは低結晶性のフッ素ドーピング酸化インジウム膜およびフッ素ドーピングITO膜（特開昭63-304

520号公報参照)。

【0009】(3) 雰囲気中に三フッ化窒素ガスまたはフッ化ケイ素ガスを導入したイオンプレーティング法によって製膜されたフッ素ドーパ酸化亜鉛膜(特開昭63-241805号公報参照)。

(4) スパッタリング雰囲気中にフロンガスを導入したスパッタリング法によって製膜されたフッ素ドーパITO膜(特開平1-204307号公報参照)。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】液晶表示パネルの透明電極は、通常、透明基板上に直接またはカラーフィルタを介して形成されており、前記の透明基板としては従来よりガラス基板が用いられているが、最近では液晶表示装置のより一層の軽量化を図るため、ガラス基板よりも耐熱性の低い透明樹脂基板(フィルム状物およびシート状物を含む。)が用いられるようになってきた。このため、透明電極またはその材料となる透明導電膜についても200℃未満の基板温度で製膜することができ、かつ、低電気抵抗で可視光領域における光透過性の高いものの開発が望まれている。

【0011】したがって、特開平6-275130号公報に開示されているような単結晶基板を用いることによって初めて得られる透明導電膜は望ましくなく、また、特開平7-90550号公報や特開平3-64810号公報に開示されているような基板温度を200℃以上にして製膜することによって得られる透明導電膜も望ましくない。特開昭63-304520号公報に開示されているような非晶性あるいは低結晶性の透明導電膜は、結晶の配向度という観点から未だ不十分である。また、特開昭63-304520号公報に開示されている透明導電膜(透明電極)は、エッチング後にアニールする必要があるので、生産コストの面で不利である。そして、特開昭63-241805号公報の透明導電膜や特開平1-204307号の透明導電膜は、雰囲気中にフッ化物ガスを導入しながら製膜されるので、その製膜にあたっては、通常の導入ガスラインを変更したり特別な除去設備を備えた製膜装置を使用することが必要であり、高価な設備が必要となる。

【0012】本発明の目的は、低基板温度下でガラス基板上や樹脂基板上に製膜した場合でも酸化インジウムの(100)面(100)面と同等な面を含む。以下同じ。)の配向率が高いものが得られる透明導電膜およびその製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明の透明導電膜は、インジウム(In)を主とする1種以上の金属元素と、少なくとも1種のハロゲンと、酸素(O)とを構成元素とし、酸化インジウムの(100)面が基板表面と平行に配向率50%以上で配向している結晶質酸化物からなることを特徴とするものであ

る。

【0014】また、上記の目的を達成する本発明の透明導電膜の製造方法は、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛およびハロゲン化錫のうちの少なくとも1種のハロゲン化物を含んでいるスパッタリングターゲットを用い、基板温度を200℃未満としたスパッタリング法によって、インジウム(In)を主とする1種以上の金属元素と、前記ハロゲン化物に由来する少なくとも1種のハロゲンと、酸素(O)とを構成元素とし、酸化インジウムの(100)面が基板表面と平行に配向率50%以上で配向している結晶質酸化物からなる透明導電膜を形成することを特徴するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。まず本発明の透明導電膜について説明すると、この透明導電膜は、上述したように、インジウム(In)を主とする1種以上の金属元素と、少なくとも1種のハロゲンと、酸素(O)とを構成元素としている。

【0016】上記の透明導電膜を構成している金属元素はInのみの1種であってもよいし、In以外に他の金属元素をも含んだ複数種であってもよい。透明導電膜を構成する金属元素が複数種である場合、当該金属元素はInを主とする。ここで、本発明でいう「Inを主とする」とは、Inの原子比 $In / (全金属原子)$ が0.5以上であることを意味する。当該Inの原子比 $In / (全金属原子)$ が0.5未満では酸化インジウム以外の物質が多くなり、酸化インジウムの配向性が低下する。

【0017】In以外の金属元素としては、低電気抵抗の透明導電膜を得るうえから、または、電気抵抗の上昇をまねかなようにするうえから、亜鉛(Zn)および/または錫(Sn)が好ましい。透明導電膜を構成している金属元素がInとZnの2種である場合、当該透明導電膜におけるInの原子比 $In / (全金属原子 = In + Zn)$ は0.9以上1未満であることが好ましい。この原子比が0.9未満では結晶性が低下し、非晶質になりやすい。Inの原子比 $In / (全金属原子 = In + Zn)$ が0.9以上1未満であれば、Znの添加に起因する導電性の変化は小さく、結晶質酸化物からなる低電気抵抗の透明導電膜を得ることが可能である。上記の場合におけるより好ましいInの原子比 $In / (全金属原子 = In + Zn)$ は0.91以上1未満であり、0.93以上1未満であることが特に好ましい。

【0018】また、透明導電膜を構成している金属元素がInとSnの2種である場合、当該透明導電膜におけるInの原子比 $In / (全金属原子 = In + Sn)$ は0.70以上1未満であることが好ましい。この原子比が0.70未満では低電気抵抗の透明導電膜を得ることが困難になる。上記の場合におけるより好ましいInの原子比 $In / (全金属原子 = In + Sn)$ は0.75以

上1未満であり、0.80以上1未満であることが特に好ましい。

【0019】そして、透明導電膜を構成している金属元素がInとZnとSnの3種である場合、当該透明導電膜におけるInの原子比 $I_n / (I_n + Z_n + S_n)$ は0.5～0.97であることが好ましく、Snの原子比 $S_n / (I_n + Z_n + S_n)$ は0.02～0.25であることが好ましく、Znの原子比 $Z_n / (I_n + Z_n + S_n)$ は0.01～0.25であることが好ましい。上記Inの原子比 $I_n / (I_n + Z_n + S_n)$ が0.5未満では酸化インジウムの配向性が低下する。また、上記Snの原子比 $S_n / (I_n + Z_n + S_n)$ が0.25を超えると、低電気抵抗の透明導電膜を得ることが困難になる。さらに、上記Znの原子比 $Z_n / (I_n + Z_n + S_n)$ が0.25を超えると、非晶質になりやすくなる。

【0020】上記の場合におけるより好ましいInの原子比 $I_n / (I_n + Z_n + S_n)$ は0.70～0.97であり、0.75～0.97であることが特に好ましい。また、Snの原子比 $S_n / (I_n + Z_n + S_n)$ は0.02～0.20であることがより好ましく、0.03～0.18であることが特に好ましい。そして、Znの原子比 $Z_n / (I_n + Z_n + S_n)$ は0.01～0.15であることがより好ましく、0.01～0.1であることが特に好ましい。

【0021】本発明の透明導電膜は、上述した金属元素以外にも、アルミニウム(Al)、アンチモン(Sb)、ガリウム(Ga)、チタン(Ti)、ケイ素(Si)、ジルコニウム(Zr)、ゲルマニウム(Ge)、バナジウム(V)、タングステン(W)、ランタン(La)、ルテニウム(Ru)等の金属(以下「補助金属」という。)の1種または複数種を構成元素としていてもよい。

【0022】補助金属を構成元素とする場合、当該補助金属の原子比(全補助金属原子)/(全金属原子(補助金属原子を含む。以下同じ。))は0.2以下とすることが好ましく、0.15以下とすることがより好ましい。補助金属の原子比(全補助金属原子)/(全金属原子)が0.2を超えると、透明導電膜の電気抵抗が高くなったり、酸化インジウムの結晶性が低下したりする。

【0023】本発明の透明導電膜は、上述した金属元素(補助金属を含む。)以外に、少なくとも1種のハロゲンと酸素(O)とを構成元素としている。前記のハロゲンは、低電気抵抗で可視光領域における光透過率が高い透明導電膜を得るうえで有用な成分であると共に、酸化インジウムの(100)面の配向率が高い透明導電膜を得るうえでも有用な成分である。当該ハロゲンの具体例としては、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、ヨ素(I)等が挙げられる。これらの中でも、酸化インジウムの(100)面の配向率が高い透明導電膜を得やすいという観点から、フッ素(F)が特に好ましい。

【0024】ハロゲンは、その総量の原子比(全ハロゲン)/(全金属原子)が0.001～0.3となるように含有させることが好ましい。当該原子比が0.001未満では酸化インジウムの(100)面の配向率が高い透明導電膜を得にくくなり、0.3を超えると透明導電膜の導電率が低くなる。ハロゲンの総量についてのより好ましい原子比は0.05～0.2である。

【0025】上述した成分を構成元素とする本発明の透明導電膜は、酸化インジウムの(100)面が基板表面と平行に配向率50%以上で配向している結晶質酸化物からなる。ここで、本発明でいう「酸化インジウムの(100)面が基板表面と平行に配向率50%以上で配向している」とは、下式(ロットゲーリングの式；特開昭63-202890号公報参照)

【数1】

$$\text{配向率} = \frac{\Sigma I^*_{(100)} / \Sigma I^*_{(hkl)} - \Sigma I^0_{(100)} / \Sigma I^0_{(hkl)}}{1 - \Sigma I^0_{(100)} / \Sigma I^0_{(hkl)}}$$

$\Sigma I^*_{(100)}$: サンプルにおける酸化インジウムの(100)面および当該結晶面と同等な面でのX線反射強度の和

$\Sigma I^*_{(hkl)}$: サンプルにおける全ての結晶面でのX線反射強度の和

$\Sigma I^0_{(100)}$: 酸化インジウム粉末(ランダム状態)における(100)面および当該結晶面と同等な面でのX線反射強度(JCPDSカード 06-0416より求めたもの)の和

$\Sigma I^0_{(hkl)}$: 酸化インジウム粉末(ランダム状態)における全ての結晶面でのX線反射強度(JCPDSカード 06-0416より求めたもの)の和

$\Sigma I^0_{(100)} / \Sigma I^0_{(hkl)} = 0.128$ (JCPDSカード 06-0416より)

を用いて、0.125nm以上の面間隔をもつ結晶面についてX線回折法により求めた配向率が50%以上であることを意味する。したがって、本発明でいう「酸化イ

ンジウムの(100)面の配向率」とは、酸化インジウムの(100)面および当該(100)面と同等な面(例えば(200)面、(400)面、(600)面、

(800)面等)を測定対象としてX線回折法により求めた配向率を意味する。酸化インジウムの(100)面の配向率は50%であればよく、80%以上であることがより好ましい。

【0026】また、本発明でいう結晶質酸化物とは、『セラミックスのキャラクタリゼーション技術』(社団法人窯業協会発行、1987年、第44～45頁)に記載されている内部標準法に準じて酸化物中の結晶質を測定し、残量を非晶質とした場合に、結晶質の含有量が50重量%以上である酸化物を意味する。内部標準法はX線回折法による定量分析の一法であり、ここでいう「内部標準法に準じて酸化物中の結晶質を測定する」とは、具体的には次のようにして行われる。

【0027】まず、結晶質の割合を測定しようとする薄膜試料と同じ膜厚の In_2O_3 薄膜を石英ガラス基板上に形成し、この In_2O_3 薄膜を1000℃で焼成して結晶化の度合いが100%に近い状態にし、この状態の In_2O_3 薄膜についてX線の回折強度(以下「回折強度I」という。)を測定する。次に、結晶質の割合を測定しようとする薄膜試料についてX線の回折強度(以下「回折強度II」という。)を測定し、この回折強度IIにおいて In_2O_3 のピーク位置に相当する部分の回折強度を前記の回折強度Iと比較することにより、当該薄膜試料中の結晶質の割合を算出する。

【0028】本発明の透明導電膜がIn以外に他の金属元素をも構成元素としている結晶質酸化物からなる場合、当該結晶質酸化物は混相物であってもよいし、混晶物であってもよい。

【0029】前述した元素を構成元素とし、酸化インジウムの(100)面の配向率が上述のように50%以上と高い結晶質酸化物は、150nm厚での光透過率(測定光の波長;550nm)が概ね90%以上であるので、その膜厚を概ね10～500nmとすることにより、透明導電膜として利用することが可能になる。膜厚が10nm未満では耐熱性等の安定性が劣るようになり、500nmを超えると光透過率が低くなる。上記の結晶質酸化物からなる本発明の透明導電膜の膜厚は20～400nmとすることが好ましく、20～300nmとすることが特に好ましい。

【0030】本発明の透明導電膜は、基板温度を例えば室温にして当該基板上に製膜した場合にでも得られるものであり、その比抵抗は概ね $3.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と低い。このような特性を有する本発明の透明導電膜は、液晶表示パネル用の透明電極(カラーフィルター上に設けられるものを含む。)、エレクトロルミネッセントディスプレイ用の透明電極、太陽電池用電極等の各種用途の電極またはその材料として好適である他、電磁波シールド材またはその材料等としても好適である。

【0031】本発明の透明導電膜は、スパッタリング法

またはイオンプレーティング法によって製膜することが好ましく、特に、以下に述べる本発明の方法によって製膜することが好ましい。

【0032】本発明の透明導電膜の製造方法は、前述したように、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛およびハロゲン化錫のうちの少なくとも1種のハロゲン化物を含んでいるスパッタリングターゲットを用い、基板温度を200℃未満としたスパッタリング法によって、インジウム(In)を主とする1種以上の金属元素と、前記ハロゲン化物に由来する少なくとも1種のハロゲンと、酸素(O)とを構成元素とし、酸化インジウムの(100)面が基板表面と平行に配向率50%以上で配向している結晶質酸化物からなる透明導電膜(前述した本発明の透明導電膜)を形成するものである。

【0033】ハロゲンを構成元素とする結晶質酸化物膜をスパッタリング法によって形成する場合、当該結晶質酸化物膜は、スパッタリング雰囲気中に所望のハロゲンを存在させることによって形成することができるが、この場合には、酸化インジウムの(100)面の配向率が高いものを得ることが困難になる。また、目的とする透明導電膜は、前述した補助金属を構成元素としているものであってもよいわけであるが、当該補助金属についてのハロゲン化物をスパッタリングターゲットに含ませて、このハロゲン化物に由来するハロゲンを構成元素とする結晶質酸化物からなる透明導電膜を形成した場合にも、酸化インジウムの(100)面の配向率が高いものを得ることが困難になる。

【0034】本発明の方法では、酸化インジウムの(100)面の配向率が50%以上の結晶質酸化物からなる透明導電膜を得るために、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛およびハロゲン化錫のうちの少なくとも1種のハロゲン化物を含んでいるスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法によって、前記のハロゲン化物に由来する少なくとも1種のハロゲンを構成元素としている結晶質酸化物からなる透明導電膜を形成する。

【0035】ここで、本発明でいう「ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛およびハロゲン化錫のうちの少なくとも1種のハロゲン化物」には、ハロゲン化物の他に、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化亜鉛およびハロゲンが固溶した酸化錫のうちの少なくとも1種が含まれるものとする。

【0036】上記のスパッタリング法で用いるスパッタリングターゲットは、焼結体ターゲットであってもよいし、金属(合金を含む。)ターゲットであってもよい。スパッタリングターゲットの形状は特に限定されるものではなく、例えば、1枚のディスクであってもよいし、1枚のディスクの上に所望組成のタブレットおよび/または粉末(顆粒を含む。)を載せたものであってもよい。どのような組成および形状のスパッタリングターゲットを用いるかは、目的とする透明導電膜の組成等に応じて

適宜選択可能である。

【0037】金属元素としてInのみを含有する透明導電膜を一元のスパッタリング法によって形成する場合に使用することができるスパッタリングターゲットの具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば下記(1)～(5)のものが挙げられる。

【0038】(1) 酸化インジウムと、ハロゲン化インジウム（フッ化インジウム、塩化インジウム等）および／またはハロゲンが固溶した酸化インジウムとの混合物からなるもの。

(2) ハロゲンが固溶した酸化インジウムからなるもの。

(3) ハロゲン化インジウムと、ハロゲンが固溶した酸化インジウムとの混合物からなるもの。

(4) 酸化インジウムからなる焼結体ディスクの上にハロゲン化インジウムからなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末（顆粒を含む。以下同様。）を必要量配置したもの。

(5) インジウムからなるディスクの上にハロゲン化インジウムからなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末を必要量配置したもの。

【0039】また、金属元素としてInとZnの2種のみを含有する透明導電膜を一元のスパッタリング法によって形成する場合に使用することができるスパッタリングターゲットの具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば下記(10)～(19)のものが挙げられる。

【0040】(10) 酸化インジウムと、酸化亜鉛と、ハロゲン化インジウムおよび／またはハロゲン化亜鉛（フッ化亜鉛、塩化亜鉛等）との混合物からなるもの。

(11) 酸化インジウムおよび／またはハロゲンが固溶した酸化インジウムと、酸化亜鉛および／またはハロゲンが固溶した酸化亜鉛との混合物からなり、ハロゲンが固溶した酸化インジウムおよびハロゲンが固溶した酸化亜鉛のうちの少なくとも一方を含有するもの。

(12) 酸化インジウム、ハロゲン化インジウム、酸化亜鉛、ハロゲン化亜鉛、ハロゲンが固溶した酸化インジウムおよびハロゲンが固溶した酸化亜鉛のうちから選ばれた物質同士の混合物からなり、インジウム、亜鉛およびハロゲンを含有しているもの。

【0041】(13) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と酸化インジウムとの混合物からなり、前記の混合物に含まれている各物質のうちの少なくとも1つにハロゲンが固溶しているもの。なお、六方晶層状化合物を表す前記の式においてmの値を2～20に限定する理由は、mの値が前記の範囲外では六方晶層状化合物にならないからである（以下同じ。）。

(14) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と、酸化インジウムと、ハロゲン化インジウムおよび／またはハロゲン化亜鉛との混合物からなるもの。

(15) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$)、酸化インジウム、ハロゲン化インジウム、酸化亜鉛、ハロゲン化亜鉛、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化亜鉛、ハロゲンが固溶した $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$)、インジウムが固溶した酸化亜鉛、亜鉛が固溶した酸化インジウム、インジウムとハロゲンとが固溶した酸化亜鉛、および亜鉛とハロゲンとが固溶した酸化インジウムのうちから選ばれた物質同士の混合物からなり、インジウム、亜鉛およびハロゲンを含有しているもの。

【0042】(16) 酸化インジウムからなる焼結体ディスクの上にハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置したもの。

(17) 酸化インジウムからなる焼結体ディスクの上に、酸化亜鉛からなるタブレットおよび／または酸化亜鉛粉末ならびにハロゲン化インジウムもしくはハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末もしくはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置したもの。

(18) 酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ディスクの上にハロゲン化インジウムもしくはハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末もしくはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置したもの。

(19) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と酸化インジウムとの混合物からなる焼結体ディスクの上に、ハロゲン化インジウムもしくはハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末もしくはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置したもの。

【0043】金属元素としてInとSnの2種のみを含有する透明導電膜を一元のスパッタリング法によって形成する場合に使用することができるスパッタリングターゲットの具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば下記(20)～(25)のものが挙げられる。

【0044】(20) 酸化インジウムと、酸化錫と、ハロゲン化インジウムおよび／またはハロゲン化錫（フッ化錫、塩化錫等）との混合物からなるもの。

(21) 酸化インジウムおよび／またはハロゲンが固溶した酸化インジウムと、酸化錫および／またはハロゲンが固溶した酸化錫との混合物からなり、ハロゲンが固溶した酸化インジウムおよびハロゲンが固溶した酸化錫のうちの少なくとも一方を含有するもの。

(22) 酸化インジウム、ハロゲン化インジウム、酸化錫、ハロゲン化錫、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化錫、錫が固溶した酸化インジウム、インジウムが固溶した酸化錫、錫とハロゲンとが固溶した酸化インジウム、およびインジウムとハロゲンとが固溶した酸化錫のうちから選ばれた物質同士の混合物からなり、インジウム、錫およびハロゲンを含有してい

るもの。

【0045】(23)酸化インジウムからなる焼結体ディスクの上にハロゲン化錫からなるタブレットおよび／またはハロゲン化錫粉末を必要量配置したもの。

(24)酸化インジウムからなる焼結体ディスクの上に、酸化錫からなるタブレットおよび／または酸化錫粉末ならびにハロゲン化インジウムもしくはハロゲン化錫からなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末もしくはハロゲン化錫粉末を必要量配置したもの。

(25)酸化インジウムと酸化錫との混合物からなる焼結体ディスクの上に、ハロゲン化インジウムもしくはハロゲン化錫からなるタブレットおよび／またはハロゲン化インジウム粉末もしくはハロゲン化錫粉末を必要量配置したもの。

【0046】そして、金属元素としてInとZnとSnの3種のみを含有する透明導電膜を一元のスパッタリング法によって形成する場合に使用することができるスパッタリングターゲットの具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば下記(30)～(42)のものが挙げられる。

【0047】(30)酸化インジウムと、酸化亜鉛と、酸化錫と、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛およびハロゲン化錫のうちの少なくとも1つとの混合物からなるもの。

(31)酸化インジウムおよび／またはハロゲンが固溶した酸化インジウムと、酸化亜鉛および／またはハロゲンが固溶した酸化亜鉛と、酸化錫および／またはハロゲンが固溶した酸化錫との混合物からなり、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化亜鉛およびハロゲンが固溶した酸化錫のうちの少なくとも1つを含有するもの。

【0048】(32) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と、酸化インジウムと、ハロゲン化錫との混合物からなるもの。

(33) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と、酸化インジウムと、酸化錫と、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化錫およびハロゲン化亜鉛のうちの少なくとも1つとの混合物からなるもの。

【0049】(34) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) にハロゲンが固溶した六方晶層状化合物の少なくとも1種と、酸化インジウムと、酸化錫と、ハロゲン化錫および／またはハロゲンが固溶した酸化錫との混合物からなるもの。

(35) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と、酸化インジウムと、酸化錫との混合物からなり、前記の混合物に含まれている各物質のうちの少なくとも1つにハロゲンが固溶しているもの。

【0050】(36)酸化インジウムからなる焼結体ディスクの上に、ハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化亜鉛粉末ならびにハロゲン化錫からなるタブレットおよび／またはハロゲン化錫粉末を必要量配置したもの。

(37)酸化インジウムと酸化亜鉛との混合物からなる焼結体ディスクの上に、ハロゲン化錫からなるタブレットおよび／またはハロゲン化錫粉末を必要量配置したもの。

(38)酸化インジウムと酸化錫との混合物からなる焼結体ディスクの上に、ハロゲン化亜鉛からなるタブレットおよび／またはハロゲン化亜鉛粉末を必要量配置したもの。

【0051】(39)酸化インジウムと酸化亜鉛と酸化錫との混合物からなる焼結体ディスクの上に、ハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛およびハロゲン化錫のいずれかからなるタブレットおよび／または粉末を必要量配置したもの。

(40) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種からなる焼結体ディスクの上に、酸化インジウムからなるタブレットおよび／または酸化インジウム粉末ならびにハロゲン化錫からなるタブレットおよび／またはハロゲン化錫粉末を必要量配置したもの。

(41) $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$) で表される六方晶層状化合物の少なくとも1種と酸化錫との混合物からなる焼結体ディスクの上に、酸化インジウムからなるタブレットおよび／または酸化インジウム粉末ならびにハロゲン化インジウム、ハロゲン化亜鉛およびハロゲン化錫のいずれかからなるタブレットおよび／または粉末を必要量配置したもの。

【0052】(42)酸化インジウム、ハロゲン化インジウム、酸化亜鉛、ハロゲン化亜鉛、酸化錫、ハロゲン化錫、ハロゲンが固溶した酸化インジウム、ハロゲンが固溶した酸化亜鉛、ハロゲンが固溶した酸化錫、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$)、ハロゲンが固溶した $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$)、錫が固溶した酸化インジウム、錫が固溶した酸化亜鉛、錫が固溶した $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$)、亜鉛が固溶した酸化インジウム、亜鉛が固溶した酸化錫、インジウムが固溶した酸化亜鉛、インジウムが固溶した酸化錫、ハロゲンと錫とが固溶した酸化インジウム、ハロゲンと錫とが固溶した酸化亜鉛、ハロゲンと錫とが固溶した $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=2\sim20$)、ハロゲンと亜鉛とが固溶した酸化インジウム、ハロゲンと亜鉛とが固溶した酸化錫、ハロゲンとインジウムとが固溶した酸化亜鉛、ハロゲンとインジウムとが固溶した酸化錫、ハロゲンと錫とが固溶した酸化インジウム、ハロゲンと錫とが固溶した酸化亜鉛、インジウムと亜鉛とが固溶した酸化錫、インジウムと錫とが固溶した酸化亜

鉛、および亜鉛と錫とが固溶した酸化インジウムのうちから選ばれた物質同士の混合物からなり、インジウム、亜鉛、錫およびハロゲンを含有しているもの。

【0053】スパッタリングターゲットに含まれているハロゲンは1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたように、透明導電膜の構成元素とするハロゲンとしてはフッ素が特に好ましいので、スパッタリングターゲットに含ませるハロゲンとしてもフッ素が特に好ましい。

【0054】本発明の方法によって2種以上の金属元素を構成元素としている透明導電膜を製膜する場合、スパッタリングターゲット全体における金属元素についての組成比と製膜された透明導電膜における金属元素についての組成比との間には、若干のずれを生じることがある。したがって、スパッタリングターゲット全体における金属元素についての組成比は、目的とする金属組成比の透明導電膜が得られるよう適宜調整する。

【0055】同様に、本発明の方法によって透明導電膜を製膜する場合、スパッタリングターゲット全体におけるハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン原子）／（全金属原子）と製膜された透明導電膜におけるハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン原子）／（全金属原子）との間には、若干のずれを生じることがある。したがって、スパッタリングターゲット全体におけるハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン原子）／（全金属原子）は、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。例えば、1枚の焼結体からなるスパッタリングターゲットを用いた一元スパッタによってハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン原子）／（全金属原子）が0.3以下である透明導電膜を製膜しようとする場合には、前記のスパッタリングターゲットにおけるハロゲンの総量の原子比（全ハロゲン原子）／（全金属原子）を概ね0.35以下とすることが好ましい。

【0056】本発明の方法によって形成する透明導電膜は、本発明の透明導電膜についての説明の中で述べたように、Al, Sb, Ga, Ti, Si, Zr, Ge, V, W, La, Ru等の補助金属の1種または複数種を構成元素としてもよいものである。補助金属を構成元素としている透明導電膜を形成する場合、当該補助金属はスパッタリングターゲットに含ませることが好ましい。

【0057】ここで、「補助金属を含んでいるスパッタリングターゲット」とは、スパッタリングターゲットが1枚のディスクである場合には、当該スパッタリングターゲットがその構成元素として前記の補助金属を少なくとも1種含んでいることを意味し、スパッタリングターゲットが1枚のディスクと当該ディスク上に配置されたタブレットおよび／または粉末からなっている場合には、前記ディスク、タブレットおよび粉末のうちの少な

くとも1つがその構成元素として前記の補助金属を少なくとも1種含んでいることを意味する。

【0058】上記の補助金属は、単体、酸化物、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、沃化物等。以下同じ。）等の状態で1枚のスパッタリングターゲット（スパッタリングターゲットがディスクとこのディスクの上に配置されたタブレットおよび／または粉末とからなる場合には、前記のディスクを含む。）に含まれていてもよいし、他の物質に固溶した状態で当該スパッタリングターゲットに含まれていてもよい。

【0059】また、スパッタリングターゲットがディスクとこのディスクの上に配置されたタブレットおよび／または粉末とからなる場合には、上記の補助金属の単体、酸化物、ハロゲン化物等や当該補助金属が固溶している酸化物もしくは合金等を、前記のタブレットおよび／または粉末として用いることができる。

【0060】スパッタリングターゲット全体における補助金属の総量の原子比（全補助金属原子）／（全金属原子）は、目的とする透明導電膜が得られるよう適宜調整する。透明導電膜における補助金属の総量の原子比（全補助金属原子）／（全金属原子）は、前述のように0.2以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましい。

【0061】本発明の方法で用いるスパッタリングターゲットの純度は、98%以上であることが好ましい。98%未満では、不純物の存在により、得られる膜の耐湿熱性が低下したり、導電性が低下したり、光透過性が低下したりすることがある。より好ましい純度は99%以上であり、更に好ましい純度は99.9%以上である。また、焼結体ターゲットを用いる場合、当該焼結体ターゲットの相対密度は60%以上とすることが好ましい。相対密度が60%未満では、製膜速度の低下や膜質の低下をまねきやすい。より好ましい相対密度は85%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

【0062】本発明の方法では、上述したスパッタリングターゲットを用いて、基板温度200℃未満で製膜を行って、目的とする透明導電膜を形成する。基板温度を200℃以上にすると、透明導電膜における酸化インジウムの（100）面の配向性が低下する。

【0063】基板温度以外の製膜条件、例えば真空度、印加電力等の製膜条件は、スパッタリングの方法や用いる装置の特性等に応じて種々変わってくるため一概に規定することは困難であるが、例えばDCマグネトロンスパッタリング法による場合には、以下のように設定することができる。

【0064】すなわち、スパッタリング時の真空度は $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^0$ Pa、より好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^0$ Pa、さらに好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^0$ Paとする。酸化インジウムの（100）面の配向性向上および結晶性向上という観点からは、スパッタ

リング時の真空度を $1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-1}$ Paとすることが特に好ましい。また、単位ターゲット面積当たりの印加電力は、 $0.1 \sim 5 \text{ W/cm}^2$ が好ましい。スパッタリング時の真空度が 1×10^{-2} Paより低圧であっても、また 5×10^0 Paより高圧であっても、プラズマの安定性が悪くなる。また、スパッタリングターゲットへの印加電力が 0.1 W/cm^2 未満では製膜速度が低下し、 5 W/cm^2 より大きいとスパッタリングターゲットのダメージが大きくなり、スパッタリングターゲットが破損するおそれがある。

【0065】スパッタリング雰囲気（製膜ガス）としては、スパッタリングターゲットが酸素（O）を含んでいる場合には、アルゴンガス等の不活性ガスからなる製膜ガスまたは不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスからなるものを用いることが好ましい。また、スパッタリングターゲットが酸素（O）を含んでいない場合には、不活性ガスと酸素ガスとの混合ガスからなる製膜ガスを用いることが好ましい。酸素ガスを含んだ製膜ガスを使用することの要否および酸素ガスを含んだ製膜ガスを使用する場合の酸素ガスの使用量（導入量）は、スパッタリングターゲットの組成、目的とする透明導電膜の組成、製膜条件等を勘案し、酸素（O）についての組成補償が必要であるか否かに応じて適宜決定される。

【0066】上述のようにして透明導電膜が製膜される基板は、ガラス基板、セラミックス基板、半導体基板、熱可塑性樹脂基板、熱硬化性樹脂基板、アモルファス基板、カラーフィルタ、薄膜太陽電池等、目的とする透明導電膜の用途に応じて適宜選択される。上記の透明導電膜を透明電極として用いて軽量の液晶表示パネルを得ようとする場合、上記の基板としては、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、アモルファスポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂等の透明樹脂からなるフィルムまたはシートを用いることが好ましく、中でも、透明性、熱的安定性の点から、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂からなるものを用いることが好ましい。

【0067】なお、樹脂基板上に上記の透明導電膜を製膜する場合には、当該樹脂基板において透明導電膜が設けられる側の表面に架橋性樹脂層を予め設けてもよい。この架橋性樹脂層は、樹脂基板と透明導電膜との密着性を向上させるうえで有用である。架橋性樹脂層としては、エポキシ樹脂、フェノキシエーテル樹脂、アクリル樹脂等からなるものが好ましい。当該架橋性樹脂層は、所定の材料をスピンコート法、ディップコート法等によって塗布した後にUV硬化法や熱硬化法により架橋させる等の常法により形成することができる。また、樹脂基板と架橋性樹脂層との間には、接着層やガスバリアー層を介在させてもよい。接着層の材質としては、エポキシ系、アクリルウレタン系、フェノキシエーテル系の接着

剤等が挙げられる。ガスバリアー層は、上記の透明導電膜を最終的に例えば液晶表示パネルの透明電極として利用したときに、液晶への水蒸気や酸素等の拡散を防止するうえで有用である。ガスバリアー層の材質としては、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン等の有機高分子や、 Al_2O_3 、 SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 ZnO 、 TiO_2 、 AlN 、 Si_3N_4 、 TiN 、 SiC 、 B_4C 等のセラミックスが挙げられる。接着層やガスバリアー層は、スピンコート法、ディップコート法、RFスパッタリング法等の方法により形成することができる。

【0068】以上説明した本発明の方法によれば、基板温度を例えば室温にして製膜した場合でも、酸化インジウムの（100）面の配向率が50%以上の結晶質酸化物からなる透明導電膜を得ることができる。

【0069】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

製膜基板として $40 \times 50 \times 1.1 \text{ mm}$ の透明ガラス基板（コーニング社製の#7059）を用い、表1に示すように、酸化インジウム（ In_2O_3 ）の焼結体（純度99.9%以上、相対密度90%）からなる直径4インチのディスク上に2個のフッ化インジウム（ InF_3 ）タブレット（直径10mm）を配置したものをスパッタリングターゲットとして用いて、以下の要領で透明導電膜を製膜した。

【0070】まず、透明ガラス基板をRFマグネトロンスパッタリング装置に装着し、真空チャンバー内を 2×10^{-4} Paまで減圧した。この後、製膜ガスとしてのアルゴンガスを真空圧が0.2 Paとなるように真空チャンバー内に導入し、ターゲット印加電力100W、基板温度室温の条件で4分間スパッタリングを行って、透明ガラス基板上に透明導電膜を製膜した。

【0071】上記の透明導電膜の結晶性をX線回折測定により求めたところ、結晶質であった。このときの測定結果を図1に示す。また、この透明導電膜におけるインジウムの原子比 $\text{In}/(\text{全金属原子})$ およびハロゲンの総量の原子比 $(\text{全ハロゲン})/(\text{全金属原子})$ 、ならびに、当該透明導電膜の膜厚、比抵抗、 $\Sigma I^*_{(100)}/\Sigma I^*_{(hkl)}$ の値および酸化インジウムの（100）面（（100）面と同等な面を含む。）の配向率を求めた。これらの結果を表2に示す。

【0072】なお、インジウムの原子比およびハロゲン（本実施例ではフッ素のみ）の総量の原子比については、透明導電膜の組成をXPS（X線光電子分光分析）により求め、その結果から上記各式を用いて算出した。また、透明導電膜の膜厚は触針法により測定し、比抵抗は、四探針法により測定した表面抵抗に膜厚を乗じることにより求めた。 $\Sigma I^*_{(100)}/\Sigma I^*_{(hkl)}$ の値はX線回

折のピーク強度から求めた。このとき、ピーク強度の値としては、製膜基板（透明ガラス基板）の回折強度を差し引いた値を用いた。そして、酸化インジウムの（100）面の配向率は前述したロットゲーリングの式を用いて求めた。

【0073】実施例2

表1に示すように、フッ化インジウム（ InF_3 ）タブレットに代えて2個の塩化インジウム（ InCl_3 ）タブレット（直径10mm）を用いた以外は実施例1と同様にして、透明ガラス基板上に透明導電膜を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0074】実施例3

片面にアクリル系樹脂からなる膜厚10 μm のアンダーコート層を有するポリカーボネートフィルム（全体の厚さ120 μm ）を製膜基板として用いた以外は実施例1と同様にして、このポリカーボネートフィルムに形成されている上記アンダーコート層上に透明導電膜を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0075】実施例4

表1に示すように、フッ化インジウム（ InF_3 ）タブレットに代えて4個のフッ化亜鉛（ ZnF_2 ）タブレット（直径10mm）を用い、かつ、ターゲット印加電力を50Wに、また、製膜時間を8分にそれぞれ変更し、他は実施例1と同様にして、透明ガラス基板上に透明導電膜を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0076】実施例5

表1に示すように、酸化インジウム（ In_2O_3 ）と酸化錫（ SnO_2 ）との混合物（ $\text{SnO}_2 = 10\text{wt}\%$ ）からなる直径4インチの焼結体ディスク（純度99.9%以上、相対密度93%）の上に2個のフッ化インジウム（ InF_3 ）タブレット（直径10mm）を配置したものをスパッタリングターゲットとして用い、かつ、ターゲット印加電力を50Wに、製膜時間を8分に、製膜ガスをアルゴンガスと酸素ガスとの混合ガス（ $\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2) = 0.005$ （体積比））にそれぞれ変更し、他は実施例1と同様にして、透明ガラス基板上に透明導電膜を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0077】実施例6

表1に示すように、酸化インジウム（ In_2O_3 ）と酸化錫（ SnO_2 ）とフッ化インジウム（ InF_3 ）をとを88.4：10：1.6（重量比）の割合で含有する直径4インチの焼結体ディスク（純度99%以上、相対密

度85%）をスパッタリングターゲットとして用いた以外は実施例5と同様にして、透明ガラス基板上に透明導電膜を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0078】実施例7

表1に示すように、酸化インジウム（ In_2O_3 ）と酸化錫（ SnO_2 ）とフッ化錫（ SnF_4 ）をとを89.7：8.9：1.4（重量比）の割合で含有する直径4インチの焼結体ディスク（純度99%以上、相対密度85%）をスパッタリングターゲットとして用いた以外は実施例5と同様にして、透明ガラス基板上に透明導電膜を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0079】実施例8

表1に示すように、酸化インジウム（ In_2O_3 ）と酸化錫（ SnO_2 ）とフッ化亜鉛（ ZnF_2 ）をとを88.6：9.9：1.5（重量比）の割合で含有する直径4インチの焼結体ディスク（純度99%以上、相対密度85%）をスパッタリングターゲットとして用いた以外は実施例5と同様にして、透明ガラス基板上に透明導電膜を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0080】比較例1

表1に示すように、酸化インジウム（ In_2O_3 ）の焼結体（純度99.9%以上、相対密度90%）からなる直径4インチのディスクをスパッタリングターゲットとして用いた以外は実施例1と同様にして、透明ガラス基板上に透明導電膜（酸化インジウム膜）を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。また、この透明導電膜についてのX線回折測定の結果を図2に示す。

【0081】比較例2

表1に示すように、酸化インジウム（ In_2O_3 ）の焼結体（純度99.9%以上、相対密度90%）からなる直径4インチのディスクをスパッタリングターゲットとして用いた以外は実施例3と同様にして、このポリカーボネートフィルムに形成されているアンダーコート層上に透明導電膜（酸化インジウム膜）を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0082】比較例3

表1に示すように、酸化インジウム（ In_2O_3 ）の焼結体（純度99.9%以上、相対密度90%）からなる直径4インチのディスクをスパッタリングターゲットとして用いた以外は実施例4と同様にして、透明ガラス基板上に透明導電膜（酸化インジウム膜）を製膜した。上記

の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0083】比較例4

表1に示すように、フッ化インジウム (InF_3) のタブレットを用いなかった以外は実施例5と同様にして、

透明ガラス基板上に透明導電膜 (ITO膜) を製膜した。上記の透明導電膜について、実施例1で求めたと同じ項目を実施例1と同様にして求めた。これらの結果を表2に示す。

【0084】

【表1】

| | スパッタリングターゲットの組成 | ターゲット印加電力 (W) | 製膜時間 (分) | 製膜ガスの組成 $[\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2)]$ | 製膜基板 |
|------|---|---------------|----------|---|----------------|
| 実施例1 | In_2O_3 ディスクと InF_3 タブレット (2個) | 100 | 4 | 0 (Arのみ) | 透明ガラス基板 |
| 実施例2 | In_2O_3 ディスクと InCl_3 タブレット (2個) | 100 | 4 | 0 (Arのみ) | 透明ガラス基板 |
| 実施例3 | In_2O_3 ディスクと InF_3 タブレット (2個) | 100 | 4 | 0 (Arのみ) | ポリカーボネートフィルム * |
| 実施例4 | In_2O_3 ディスクと ZnF_2 タブレット (4個) | 50 | 8 | 0 (Arのみ) | 透明ガラス基板 |
| 実施例5 | In_2O_3 - SnO_2 ディスク (SnO_2 : 10wt%) と InF_3 タブレット (2個) | 50 | 8 | 0.005 | 透明ガラス基板 |
| 実施例6 | In_2O_3 - SnO_2 - InF_3 (In_2O_3 : SnO_2 : InF_3 = 88.4: 10: 1.6 (重量比)) | 50 | 8 | 0.005 | 透明ガラス基板 |
| 実施例7 | In_2O_3 - SnO_2 - SnF_4 (In_2O_3 : SnO_2 : SnF_4 = 89.7: 8.9: 1.4 (重量比)) | 50 | 8 | 0.005 | 透明ガラス基板 |
| 実施例8 | In_2O_3 - SnO_2 - ZnF_2 (In_2O_3 : SnO_2 : ZnF_2 = 88.8: 8.8: 1.5 (重量比)) | 50 | 8 | 0.005 | 透明ガラス基板 |
| 比較例1 | In_2O_3 | 100 | 4 | 0 (Arのみ) | 透明ガラス基板 |
| 比較例2 | In_2O_3 | 100 | 4 | 0 (Arのみ) | ポリカーボネートフィルム * |
| 比較例3 | In_2O_3 | 50 | 8 | 0 (Arのみ) | 透明ガラス基板 |
| 比較例4 | In_2O_3 - SnO_2 (SnO_2 : 10wt%) | 50 | 8 | 0.005 | 透明ガラス基板 |

*: ポリカーボネートフィルムはアンダーコート層を有しており、透明導電膜は前記のアンダーコート層上に形成した。

【0085】

【表2】

| | インジウムの原子比 * | 亜鉛の原子比 * | 錫の原子比 * | ハロゲンの総量の原子比 * | 膜厚 (nm) | 比抵抗 ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) | $\Sigma I^*_{(100)} / \Sigma I^*_{(hkl)}$ | (100) 面の配向率 |
|------|-------------|----------|---------|---------------|---------|---|---|-------------|
| 実施例1 | 1 | — | — | 0.076 | 193 | 4.5 | 1 | 100% |
| 実施例2 | 1 | — | — | 0.071 | 195 | 4.7 | 0.844 | 87% |
| 実施例3 | 1 | — | — | 0.073 | 191 | 5.0 | 0.971 | 97% |
| 実施例4 | 0.96 | 0.04 | — | 0.095 | 173 | 4.7 | 0.977 | 97% |
| 実施例5 | 0.91 | — | 0.09 | 0.075 | 169 | 3.7 | 0.985 | 98% |
| 実施例6 | 0.92 | — | 0.08 | 0.037 | 175 | 3.5 | 0.980 | 98% |
| 実施例7 | 0.91 | — | 0.09 | 0.038 | 177 | 3.6 | 0.984 | 98% |
| 実施例8 | 0.89 | 0.02 | 0.09 | 0.035 | 174 | 3.8 | 0.974 | 97% |
| 比較例1 | 1 | — | — | — | 240 | 9.3 | 0.143 | 2% |
| 比較例2 | 1 | — | — | — | 243 | 11.3 | 0.162 | 4% |
| 比較例3 | 1 | — | — | — | 180 | 9.0 | 0.157 | 3% |
| 比較例4 | 0.91 | — | 0.09 | — | 191 | 5.4 | 0.171 | 5% |

*: インジウムの原子比 = $\text{In} / (\text{全金属元素})$

亜鉛の原子比 = $\text{Zn} / (\text{全金属元素})$

錫の原子比 = $\text{Sn} / (\text{全金属元素})$

ハロゲンの総量の原子比 = $(\text{全ハロゲン}) / (\text{全金属元素})$

【0086】表2に示したように、実施例1～実施例8で製膜した各透明導電膜は、基板温度を室温にして製膜したにもかかわらず、酸化インジウムの (100) 面の配向率が87～100%と高い結晶質酸化物からなり、これらの透明導電膜の比抵抗は $3.5 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と低い。

【0087】一方、基板温度を室温にして製膜した比較例1～比較例4の各酸化インジウム膜またはITO膜は、酸化インジウムの (100) 面の配向率が2～5%と低く、これらの透明導電膜の比抵抗は $5.4 \times 10^{-4} \sim 11.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ と実施例1～実施例8の各透明導電膜より高い。

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の透明導電膜は低基板温度下にガラス基板上や樹脂基板上に製膜した場合でも酸化インジウムの(100)面の配向率が高い結晶質酸化物からなるものである。したがって、本発明によれば樹脂基板のように耐熱性が低い基板上にも、酸化インジウムの(100)面の配向率が高い結晶質酸

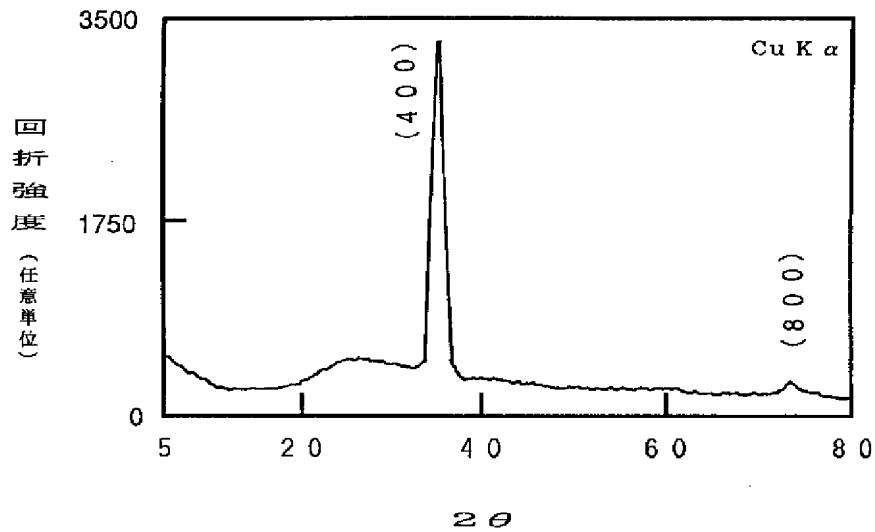
化物からなる透明導電膜を形成することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で製膜した透明導電膜についてのX線回折測定の結果を示すグラフである。

【図2】比較例1で製膜した透明導電膜についてのX線回折測定の結果を示すグラフである。

【図1】



【図2】

